

ETUDE CONFORMATIONNELLE D'ALDEHYDES β -FURANNIQUES
ET THIOPHENIQUES PAR RMN

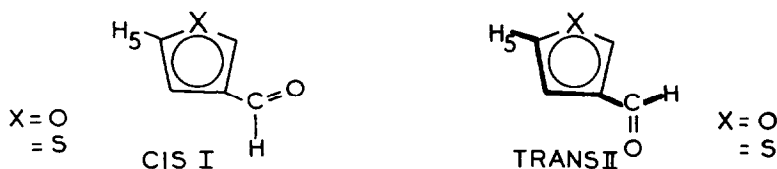
M.C. Fournié-Zaluski et B. Roques
Département de Chimie - Ecole Polytechnique
17, rue Descartes, 75-Paris 5ème. France

(Received in France 6 October 1970; received in UK for publication 5 November 1970)

La stéréospécificité des couplages entre protons séparés par cinq liaisons dans une disposition trans-trans coplanaire a été longtemps controversée en série hétérocyclique (1)(2). Son existence a été récemment démontrée par l'un de nous, dans une étude en RMN basse température et par rayons X (3) ainsi que par des expériences d'effets Overhauser à basse température (4) sur les formyl-2 bromo-4 thiophène et furanne.

Grâce à l'existence de cette spéréospécificité nous avons pu étudier par RMN la conformation préférentielle de formyl-2 thiophènes et furannes diversément substitués (5). Nous étudierons ici la conformation des formyl-3 thiophène 5 et furanne 1 ainsi que celle d'un certain nombre de leurs dérivés ortho substitués.

Les formyl-3 thiophène 5 et furanne 1 sont plans par effet de conjugaison ; ils peuvent donc exister sous deux conformations : cis I et trans II



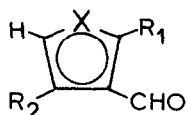
A notre connaissance aucune étude conformationnelle n'avait été effectuée jusqu'à maintenant sur le formyl-3 furanne 1 par contre une étude du moment dipolaire (6) du formyl-3 thiophène 5 concluait à l'existence à température ordinaire d'un mélange de 75% de conformère cis pour 25% de conformère trans.

En solution dans le CDCl_3 ou dans le $\text{DMSO } d_6$, le formyl-3 furanne laisse apparaître un couplage stéréospécifique $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5} = 0,75 \text{ Hz}$ (tableau I). L'existence de ce couplage nous permet de conclure à la présence d'un certain pourcentage de conformère trans. De plus si on examine les différents composés substitués en 2 et 3 du furanne placés dans le tableau I, on constate que le substituant placé en 2 est un groupement carbonyle conjugué avec le cycle. La coplanéité du système entraîne par raison d'encombrement stérique, une disposition préférentielle trans de l'aldéhyde. Par conséquent la constante de couplage $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5}$ observée doit avoir une valeur très voisine de la valeur maximum correspondant à un rotamère entièrement trans. Nous constatons qu'elle est dans tous les cas très proche de celle trouvée pour le formyl-3 furanne ; nous pouvons donc penser que ce composé existe presque exclusivement sous la conformation trans.

En solution dans le CDCl_3 le spectre de RMN du formyl-3 thiophène 5 montre un couplage $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5} = 0,80 \text{ Hz}$. L'examen des dérivés de substitution de cet aldéhyde qui possèdent en 2 soit un halogène soit un groupement carbonyle laisse apparaître un couplage $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5}$ toujours supérieur à celui observé pour le formyl-3 thiophène ; or ces composés présentent préférentiellement une conformation trans de l'aldéhyde pour des raisons stériques ou électrostatiques. D'autre part on observe pour le formyl-3 hydroxy-4 thiophène 7 la valeur maximum du couplage stéréospécifique $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5} = 1,00 \text{ Hz}$ car ce composé présente un cycle de chelation qui impose une conformation bloquée trans du groupement aldéhydique. Inversement les spectres des formyl-3 iodo-4 et formyl-3 bromo-4 thiophènes 9 et 11 ne laissent apparaître aucun couplage $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5}$ à cause de la disposition cis de l'aldéhyde imposée par la présence de l'halogène en 4.

Les différentes valeurs de la constante de couplage $J_{\text{CHO}^3\text{H}_5}$ portées dans le tableau I nous ont permis de déterminer le pourcentage de conformère trans pour tous les composés décrits, et en particulier de remarquer que le formyl-3 thiophène 5 existe à température ordinaire en équilibre entre les deux conformations planes possibles = 80% de trans et 20% de cis, ce qui est en contradiction avec les études antérieures.

TABLEAU I



n ^{os} .	Solvant	X	R ₁	R ₂	J _{CHO³H₅} (Hz)	% trans = $\frac{J_{obs}}{J_{max}} \times 100$
1	CDCl ₃	O	H	H	0,75	≈ 100%
2	"	O	COCH ₃	H	0,65	≈ 85%
3	"	O	COC ₂ H ₅	H	0,65	≈ 85%
4	"	O	CO ₂ CH ₃	H	0,70	≈ 93%
5	"	S	H	H	0,80	80%
6	"	S	COCH ₃	H	1,00	100%
7	"	S	H	OH	1,00	100%
8	"	S	Br	H	0,90	90%
9	"	S	H	Br	0	0%
10	"	S	I	H	0,90	90%
11	"	S	H	I	0	0%

Nous avons montré précédemment (5) que la conformation des aldéhydes hétérocycliques est sous la dépendance d'un certain nombre de facteurs :

- les interactions attractives (série thiophénique) ou répulsives (série furannique) entre l'oxygène aldéhydique chargé négativement et l'hétéroatome intracyclique ;
- la différence de stabilité entre la conformation cis et trans dans l'enchaînement C₂=C₃-C=O, la forme trans étant thermodynamiquement la plus stable ;
- les interactions répulsives entre la double liaison C₂=C₃ et le carbo-nyle chargé négativement.

Nous remarquons que ces trois facteurs jouent dans le même sens dans le formyl-3 furanne, pour conduire à une conformation trans de l'aldéhyde. Par

contre pour le formyl-3 thiophène ces interactions s'opposent, conduisant ainsi à un mélange des deux conformères plans avec cependant prédominance du rotamère trans.

CONCLUSION

Cette étude préliminaire nous a permis de proposer les conformations préférentielles des formyl-3 furannes et thiophènes à température ordinaire, par examen de leurs constantes de couplage stéréospécifiques. Ces premiers résultats seront confirmés par des expériences de RMN à basse température.

La mise en évidence des principaux facteurs qui influent sur la conformation des aldéhydes furanniques et thiophéniques nous permet de généraliser cette étude par RMN à d'autres aldéhydes hétérocycliques et de relier leurs conformations aux différents types d'interactions existant dans la molécule.

REFERENCES

- 1) K.I. Dahlquist et S. Forsen, J. Phys. Chem., **69**, 1760, 4062, (1965).
- 2) S. Gronowitz et A. Bugge, Acta. Chem. Scand., **20**, 261, (1966).
- 3) B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, Tetrahedron, **26**, 3555, (1970).
- 4) S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny et J.J. Basselier, Canad. J. Chem., (1971) à paraître.
- 5) B. Roques et M.C. Fournié-Zaluski, J. Org. Magn. Resonance, (1971) à paraître.
- 6) H. Lumbroso, D.M. Bertin, M. Robba et B. Roques, C.R. Acad. Sci. France, **262**, 36, série C, (1966).